

RECENSEMENT DES CAUSES DE REACTIONS CHIMIQUES NON CONTROLEES DANS L'INDUSTRIE

B. Giovannini¹, C. Clémenté², J.L. Claret²

¹ Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), Parc technologique Alata, BP2, 60550 Verneuil en Halatte

² Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, Direction de la Prévention des Pollution et des Risques, Service de l'Environnement Industriel, 20, avenue de Ségur, 75302 Paris 07

Résumé. Une revue de la bibliographie française et étrangère relative à l'occurrence de réactions chimiques incontrôlées dans l'industrie a été réalisée [1].

Par « réaction chimique incontrôlée », on entend ici tout phénomène accidentel qui met en jeu une réaction chimique dont la maîtrise n'est pas assurée, qu'il s'agisse d'un emballement thermique de réaction, ou du mélange accidentel de deux produits incompatibles.

Dans un premier temps, les réactions chimiques qui ont été impliquées dans des accidents industriels ont été recensées. Il en ressort que, statistiquement, les réactions de polymérisation, de nitration, de sulfonation et d'hydrolyse sont responsables du plus grand nombre d'accidents, la plupart de ces réactions étant par ailleurs bien connues comme étant très exothermiques ou susceptibles de libérer d'importantes quantités de produits gazeux.

Dans un deuxième temps, une revue des conditions et paramètres à l'origine des dérives incontrôlées de réactions dans l'industrie chimique a été effectuée. Il est possible de classer les causes génériques des accidents recensés en deux grandes catégories :

- mauvaise connaissance de la chimie et des paramètres de sécurité du procédé,
- conception ou fonctionnement inadapté des installations.

Pour chacune des causes mises en lumière sur la base de la revue bibliographique qui a été menée, des exemples d'accidents sont donnés à titre d'illustration.

INTRODUCTION

De nombreux accidents industriels ont été provoqués par des réactions chimiques dont la mise en oeuvre n'a pas été maîtrisée (emballement thermique, réactions secondaires non désirées, mélange accidentel de deux substances incompatibles....). Les conséquences de tels accidents sont souvent importantes dans la mesure où une réaction chimique non désirée ou non contrôlée est susceptible, suivant les réactifs mis en oeuvre, de donner matière à la fois à une explosion et à l'émission de produits toxiques ou inflammables dans l'environnement.

Cette synthèse bibliographique relative à l'occurrence de réactions incontrôlées dans l'industrie a pour objectif, à partir des causes d'accidents répertoriés, de permettre de tirer des enseignements en termes d'analyse de risques et de mesures de sécurité à adopter.

REVUE DES REACTIONS CHIMIQUES AYANT ETE IMPLIQUEES DANS LES ACCIDENTS RECENSES

Sur la base d'une étude qui a permis de recenser 189 accidents sur une période allant de 1962 à 1984 [2], on relève, parmi les types de réactions incriminées, les polymérisations (34 %), les nitrations (8 %), les sulfonations (7 %), les réactions

d'hydrolyse (5 %), les salifications (4 %), les halogénations (4 %), les alkylations (3 %), les aminations (2 %), les diazotations (2 %), les réactions d'oxydation (1 %), les estérifications (0,5 %).

On notera que la plupart de ces réactions sont bien connues comme étant très exothermiques ou susceptibles de libérer d'importantes quantités de produits gazeux. Par ailleurs, parmi les réactions de polymérisation répertoriées, près d'un tiers sont des réactions de synthèse de résines formo-phénoliques [3]. Ces réactions, qui sont d'une grande importance industrielle, font pourtant partie de celles qui ont été le plus étudiées, tant sur le plan de la chimie que de la sécurité de mise en oeuvre. Elles sont à ce titre l'objet d'une abondante littérature [4-12]....

CAUSES LIEES A UNE MECONNAISSANCE DE LA CHIMIE ET DES PARAMETRES DE SECURITE DU PROCEDE

13,5 % des accidents recensés sont imputables à un manque de connaissance du procédé (manque d'informations sur les chaleurs de réactions, sur la nature, les conditions de formation et la stabilité thermique des sous-produits de réaction, phénomènes de prise en masse ou de décantation non prévus, réactions d'oxydation non prévues).

On peut ici citer les accidents de **SAINT VULBAS**, en 1983, (mélange de produits sans tests préalables de réactivité), de **MONTDIDIER**, en 1991, (absence de dossier de sécurité) et de **RABEBEUL**, en 1992, (décomposition thermique d'une croûte saline formée au sein d'eaux mères) [13].

6,5 % ont pour origine un manque de contrôle de la formulation des matières premières (dérive des spécifications, présence d'impuretés, étiquetage non adapté). L'illustration en est fournie par les accidents de **UERDINGEN**, en 1989, (matières premières non contrôlées), de **LEOBENDORF**, en 1993, (autodécomposition de diméthoate dont la qualité n'a pas été maîtrisée), et de **GRASSE**, en 1997, (emballage suite à l'introduction du contenu d'un fût mal étiqueté dans un réacteur) [13].

3,5 % sont dus à une mauvaise connaissance du domaine de sécurité et des phases stables du procédé (temps de séjour à haute température trop important, mise en oeuvre de réactifs ou de catalyseurs trop concentrés, mauvaise connaissance de l'influence du pH sur le procédé, température de consigne trop basse, modification du mode opératoire sans étude de sécurité préalable).

On citera ici les accidents de **SEVESO**, en 1976, (en fin de poste, une unité est arrêtée alors que les opérations prévues n'ont pas été menées à terme. Un réacteur est laissé sans surveillance pendant 7h37 : le disque de rupture se rompt), d'**ARAMON**, en 1990, (une veille de fête, un réacteur est chargé puis laissé sans surveillance pendant 12h : le disque de rupture se rompt) et de **NEUVILLE-SUR-SAONE**, en 1988, (introduction gravitaire trop rapide de réactif en phase d'amorçage) [13].

Enfin, 1,5 % sont imputables au mélange de produits incompatibles.
Ce phénomène est illustré par les accidents de **SALAISE**, en 1989, et de **SAINT BRICE**, en 1994, (mélange de déchets industriels incompatibles), ainsi que de **ROUBAIX**, en 1991, (ajout d'un produit inconnu dans un milieu réactionnel.) [13].

CAUSES LIEES A UNE MAUVAISE CONCEPTION OU A UN DYSFONCTIONNEMENT DES INSTALLATIONS

Les accidents répertoriés liés à une mauvaise conception ou à un dysfonctionnement des installations ont comme origine une mauvaise maîtrise de la température (16,5 %), un problème d'agitation (12 %), un chargement incorrect de réactifs (20,5 %), une maintenance imparfaite (15 %) ou une erreur humaine individuelle (11 %).
On notera par ailleurs que parmi les causes liées à une conception ou à un dysfonctionnement des installations, près de 60 % sont dues à des consignes inexistantes, inadaptées, voire non respectées, tandis que 40 % sont dues à un défaut de matériel.

1. Causes liées à une mauvaise maîtrise de la température

5% des accidents recensés ont pour origine une défaillance du refroidissement (refroidissement insuffisant ou en panne, panne de pompe à vide lors d'une distillation sous-vide.).

Parmi les accidents illustratifs, on citera **BOURGOIN JALLIEU**, en 1980, (Défaut de refroidissement), **ROVERETO**, en 1989, (Panne du refroidissement), **VIENNE**, en 1991, **RIBECOURT**, en 1995, **NICHELINO**, en 1997 (emballlements de réactions de synthèse de résines formophénoliques suite à un refroidissement inadapté) [13].

5,5 % sont dus à un chauffage inadapté (excès de vapeur lors de la mise en température du milieu réactionnel, chauffage trop rapide, chauffage à des températures supérieures à la température de décomposition du milieu, décomposition thermique initiée par un traçage électrique, incendie à proximité d'un réacteur)

On peut citer les accidents de **PITHIVIERS**, en 1985, (réacteur chauffé à 120 °C pour une distillation prévue à 60°C), et de **CASTELFORD**, en 1992, (chauffage inadapté de résidus de nitrotoluène) [13].

6 % ont pour origine une défaillance du système de contrôle de la température (contrôle de la température hors service, sonde de mesure de la température mal placée, thermocouple recouvert d'un dépôt isolant)

On trouve dans cette catégorie l'accident de **YOKKAICHI-SHI**, en 1991, (surremplissage et mauvaise répartition du chauffage (contrôle de température uniquement en partie basse)) [13].

2. Causes liées à un problème d'agitation

5 % des accidents recensés sont liés à une absence d'agitation (non-démarrage de l'agitateur ou démarrage différé, arrêt de l'agitation entraînant un chauffage localisé du milieu réactionnel au point d'injection des réactifs ou au sein des échangeurs de chaleur).

Les accidents suivants illustrent ce phénomène : **FRANCFORT**, en 1993, (un opérateur oublie de remettre en service un agitateur après un contrôle et le fera ultérieurement), **ST VULBAS**, en 1994, (arrêt par erreur d'un agitateur), **CALAIS**, en 1997, (un opérateur effectue une coulée de chlorure de thionyle dans un réacteur contenant de la diéthanolamine sans que l'agitation soit en fonctionnement. L'emballlement a lieu lors du démarrage manuel de l'agitateur après un dépannage électrique dans l'atelier) [13].

3,5 % sont dus à une défaillance de l'agitation (panne mécanique de l'agitateur, défaut d'alimentation électrique de l'agitateur, panne de la pompe de circulation d'une boucle réactionnelle, rupture de l'agitateur).

Cette cause est illustrée par les accidents de **RHEINBERG**, en 1981, (panne de courant provoquant l'arrêt de l'agitation), de **GENNEVILLIERS**, en 1986, (panne mécanique de l'agitateur), de **BRIGNOUD**, en 1993, (rupture d'un agitateur dans un autoclave de polymérisation) [13].

3,5 % ont pour origine une conception inadéquate de l'agitateur (mauvaise homogénéisation, création de zones mortes, phénomènes de cisaillement).

On citera ici les accidents de **SAUGET**, en 1979, (mauvaise agitation), de **MONTDIDIER**, en 1991, (produit sujet au cisaillement), de **SISTERON**, en 1995, (un emballlement de réaction se serait produit dans les zones mortes créées par l'agitateur) et de **VERT-LE-PETIT**, en 1995, (Emballlement dû à une mauvaise dispersion vers la pale du mélangeur de noir de carbone dans une résine et au cisaillement de la résine épaissie) [13].

3. Causes liées à un chargement incorrect des réactifs

8 % des accidents recensés sont dus à des quantités chargées inadaptées (réacteur en surcharge, réacteur en sous-charge, erreur de pesage des réactifs, contrôle du chargement inadapté).

On rappelle ici les accidents de **MIRANDA**, en 1993, (surcharge d'initiateur de polymérisation dans un prépolymériseur) et de **RIBECOURT**, en 1995, (surcharge de réacteur de fabrication de résines phénoliques et introduction trop rapide de soude) [13].

5,5 % sont dus à des débits d'alimentation des réactifs inadaptés (débit d'alimentation des réactifs trop important, débit d'ajout des réactifs trop faible).

On cite ici les accidents de **NEUVILLE**, en 1988, (introduction gravitaire trop rapide) et de **FRANCFORT**, en 1991, (introduction trop rapide de phosgène due à un défaut de l'appareil de mesure) [13].

5 % sont dus à une contamination de milieux réactionnels par des substances incompatibles (présence d'eau, présence d'ions ferreux/ferriques, retour de produits incompatibles depuis un équipement sous pression, présence d'un catalyseur de réaction).

On rappelle ici les accidents de **PIERRE BENITE**, en 1976, (une explosion due à une polymérisation initiée par une entrée d'eau sodée affecte un réservoir d'acroléine), de **BHOPAL**, en 1984, (emballement de réaction au sein d'un réservoir de MIC pollué par du chloroforme, de l'eau et des ions ferreux), de **MULHOUSE**, en 1988, (explosion initiée par la présence d'une impureté dans un réacteur contenant du paranitrochlorobenzène), de **STANHOW**, en 1990, (explosion initiée par la présence d'une impureté dans un mélange DNCB/DFNB), et de **DROCOURT**, en 1998, (réaction entre un catalyseur et du benzène au sein d'un condenseur) [13].

2 % sont imputables à un mauvais ordre d'introduction des réactifs (cause fréquente dans le cas des accidents survenus lors de la synthèse de résines formo-phénoliques au cours de laquelle il est important de respecter l'ordre d'introduction des réactifs (et notamment du catalyseur (soude))).

4. Causes liées à une maintenance imparfaite

6,5 % des accidents sont dus à une insuffisance d'entretien des installations (fuite sur un équipement, colmatage de canalisations ou d'équipement (filtres...), panne de l'alimentation pneumatique des circuits de commande).

Parmi les accidents illustratifs de ce type d'origine, on peut citer **MONTDIDIER**, en 1991, (fuite d'eau sur le faisceau de tubes d'un condenseur) et **GAILLON**, en 1999, (formation d'un point chaud consécutivement à un colmatage au sein d'un broyeur) [13].

5,5 % sont dus à des opérations de nettoyage mal maîtrisées (mélange d'un batch avec les résidus d'une fabrication précédente, utilisation de produits de nettoyage incompatibles avec les résidus de fabrication, présence d'eau dans les lignes de transfert).

On peut citer ici **TREZZANO**, en 1989, (agent de nettoyage à base de peroxydes introduit dans des fûts de résine) et **IZMIT**, en 1992, (polymérisation explosive consécutive au remplissage d'une cuve mal nettoyée avec du butadiène) [13].

1,5 % sont dus à un manque d'informations sur l'état d'une installation (vanne de reflux des condensats fermée, cuve ou équipement non vidé non surveillé).

On citera ici l'accident de **KOKKOLA**, en 1994, (polymérisation intempestive consécutive à un séjour à haute température pendant des opérations de réparation) [13].

1,5 % sont dus à une maintenance non réglementée (réparation menée en cours de fabrication, modifications d'équipements non autorisée).

Ce type de cause est illustré par l'accident de **ST PIERRE LA GARENNE**, en 1994, (emballement de réaction tandis que des réparations étaient en cours) [13].

5. Causes liées à une erreur humaine individuelle

4% des accidents recensés sont dus à un non respect de procédures (réaction arrêtées avant la fin, inversion d'opérations unitaires,...).

On citera **SEVESO**, en 1976, (en fin de poste, une unité est arrêtée alors que les opérations prévues n'ont pas été menées à terme. Un réacteur est laissé sans surveillance pendant une durée de 7h37 au bout de laquelle le disque de rupture se rompt) [13].

3,5 % sont dus à une interprétation erronée d'informations (erreur de lecture d'affichage de température ou de position de vanne, communication insuffisante, confusion sur une position de vanne).

On peut citer **DECINES**, en 1986, (remise en marche d'une pompe d'alimentation de réacteur après arrêt sur asservissement), **QUILLAN**, en 1994, (erreur opératoire collective entre deux postes), **GAND**, en 1995, (un opérateur qui a 6 mois d'ancienneté se trompe sur une position de vanne. Un emballement de réaction se produit dans un réacteur de fabrication de bakélite) [13].

2,5 % sont dus à des erreurs de manipulation de la part d'opérateurs (confusion entre les réactifs introduits, mise en service par erreur du chauffage, erreur de manipulation d'un jeu de vannes, introduction d'un réactif destiné au batch suivant). Parmi les accidents illustratifs de ce type d'origine, **ST BRISSON**, en 1990, (introduction de trichloréthylène en lieu et place de méthanol (réaction avec de la potasse)), **CUMBERLAND**, en 1990, (chauffage d'un réacteur de polymérisation en service par erreur), **EILENBURG**, en 1992, (manipulation erronée), **GENNEVILLIERS**, en 1993, (erreur de réglage d'un débit d'alimentation et d'un jeu de vannes), et **REDON**, en 1993, (ouverture par erreur d'une vanne manuelle) [13].

1% sont dus à des initiatives malheureuses d'opérateurs (chauffage destiné à fluidifier un produit, nettoyage de cuves avec des produits incompatibles).

On trouve ici les accidents de **LANNEMEZAN**, en 1999, (anticipant une difficulté de vidange, un opérateur chauffe un mélange réactionnel contenant un dérivé de l'hydrate de l'hydrazine (qui se décompose dès 50°C) à la vapeur. Après 70 min de latence, le couvercle du bac est projeté sous l'effet de la surpression due à la décomposition du milieu) [13].

CONCLUSION

Les accidents recensés [1] sont dus, soit à une mauvaise connaissance de la chimie et des paramètres de sécurité du procédé, soit à une conception inadaptée ou à une défaillance des installations, soit encore à des erreurs humaines :

- 1) Parmi les réactions chimiques incriminées lors des accidents répertoriés, on relève en particulier:
 - les polymérisations. Celles-ci concernent notamment les hydrocarbures insaturés (éthylène, propylène, styrène,

butadiène...), les oxydes d'éthylène et de propylène, les composés halogénés éthyléniques (chlorure de vinyle,..., les composés aminés éthyléniques, les aldéhydes, cétones et acétals (acroléine, formaldéhyde utilisé pour la fabrication des résines phénoliques...), les nitriles insaturés (acrylonitrile...),...

- les nitrations (utilisation d'acide nitrique ou de nitrates, fabrication ou mise en oeuvre de dérivés nitrés aromatiques...),
- les sulfonations,
- les hydrolyses, en milieu acide, basique ou neutre. Celles-ci incluent notamment les réactions intempestives de l'eau avec des produits hydorréactifs (ex : les isocyanates, le chlorure de thionyle, les métaux et dérivés...),
- les halogénations. Elles concernent notamment les chlorations (au chlore, au chlorure de thionyle, au chlorure de sulfuryle...), les bromations et les fluorurations,
- les formations de sels (nitrates, chlorates....)

ainsi que les alkylations, les aminations, les diazotations, les réactions d'oxydations (notamment du fait de peroxydes), les estérifications, les phosgénations.

On notera par ailleurs que, parmi les autres réactions identifiées, figurent des synthèses qui mettent en oeuvre des produits inorganiques (métaux et dérivés, phosphore, ...).

- 2) Pour ce qui concerne les défauts de connaissance de la chimie du procédé, les carences relevées concernent notamment les informations sur la stabilité thermique des milieux réactionnels, les chaleurs de réactions, la nature, les conditions de formation et la stabilité thermique des sous-produits de réaction, les phénomènes de prise en masse ou de changement de phase (décantation...), les réactions d'oxydation ou de polymérisation potentielles.

Pour ce qui est des paramètres de sécurité, elles concernent la connaissance du domaine de sécurité et des phases stables du procédé, de l'influence du temps de séjour des milieux réactionnel en fonction de la température et des conditions de mise en oeuvre, de l'influence de la concentration des réactifs ou des catalyseurs, de l'influence du pH et de la température sur le procédé.

Ces carences sont parfois aggravées par un manque de contrôle de la formulation des matières premières utilisées dans les procédés.

- 3) Quant au défaut de conception des installations ou à la défaillance de ces dernières, on relève notamment la mauvaise maîtrise de la température (défaillance du système de refroidissement, chauffage inadapté, défaillance du système de contrôle de la température), les problèmes d'agitation (absence ou défaillance de la fonction d'agitation, mauvaise conception de l'agitateur), le chargement incorrect des réactifs (quantités chargées ou débits d'alimentation des réacteurs inadaptés, contamination

du milieu réactionnel par une substance incompatible, ordre d'introduction des réactifs non respecté) et une maintenance imparfaite (maintenance inexistante, insuffisante ou effectuée de manière non réglementée, opérations de nettoyage mal maîtrisées, manque d'information sur l'état des installations).

- 4) Enfin, les dérives répertoriées liées au facteur humain sont imputables respectivement à un non-respect des instructions écrites, des mauvaises interprétations des informations fournies par les synoptiques ou les cahiers de consignes, des erreurs de manipulation ou bien des initiatives malheureuses d'opérateurs.

REFERENCES

- [1] Giovannini, B., *Etude bibliographique relative au développement de réactions chimiques non contrôlées dans l'industrie*, Rapport INERIS- DRA – 2000 – CGR23414, Juin 2000
- [2] Maddison, N., Rogers, R.,-L., *Chemical Runaways : Incidents and their causes*, Chemical Technology Europe, (Nov.-Dec. 1994)
- [3] Nolan, P., Barton, J., *Some Lessons from Thermal Runaway Incidents*, Journal of Hazardous Materials, 14 (1987), 233-239
- [4] Booth, A.D. et al., *Design of emergency venting system for phenolic resin reactors – Part 1*, Transf IchemE, vol. 58 (1980) 75-79
- [5] Booth, A.D. et al., *Design of emergency venting system for phenolic resin reactors – Part 2*, Transf IchemE, vol. 58 (1980) 80-90
- [6] Gustin, J.L. et al., *The phenol + formaldéhyde runaway reaction. Vent sizing for reactor protection*, J.Loss Prev. Process Ind., vol6, n°2 (1993) 103-113
- [7] Jones, T.T., *Some preliminary investigations of the phenol-formaldéhyde reaction*, J. Soc. Chem. Ind., vol 65, (1946) 264-275
- [8] Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, *Phenolic resins*, (1996) 603-644
- [9] Knop, A. and Pilato L.A., *Phenolic Resins Chemistry, Applications, and Performance*, Springer-Verlag, Berlin
- [10] Kumpisky, E., *A study on resol type phenol-formaldehyde runaway reactions*, Ind. Eng. Chem. Res., vol 33 (1994) 285-291
- [11] Kumpisky, E., *pH effects on phenol-formaldehyde runaway reactions*, Ind. Eng. Chem. Res., vol 34 (1995) 3096-3101
- [12] Schaechtel, D and Moore, D., *Using QRA in decision making : an example from phenol-formaldehyde resin manufacturing*, Proceedings from the International Conference and Workshop on Risk Analysis in Process Safety, , Atlanta, GA, Sponsored by CPS, EPA, HSE, Eur.Fed.of Chem.Engg., (Oct. 21-24, 1997) 285-297
- [13] *Emballlement thermique de réactions et cas assimilés*, Etude réalisée par le BARPI à partir de la base de données ARIA. Etat des données au 17/12/99